

CLIPPEDIMAGE= JP408269726A

PAT-NO: JP408269726A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 08269726 A

TITLE: ELECTROLESS NICKEL PLATING SOLUTION AND PLATING METHOD

PUBN-DATE: October 15, 1996

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

UCHIDA, HIROKI

KISO, MASAYUKI

NAKAMURA, TAKAYUKI

SHIMIZU, KOICHIRO

DEN, ENUN

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

C UYEMURA &amp; CO LTD

COUNTRY

APPL-NO: JP07097780

N/A

APPL-DATE: March 30, 1995

INT-CL (IPC): C23C018/34; C23C018/36 ; H05K003/24

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain an electroless nickel plating solution excellent in fine pattern property by adding a compound having S-S sulfur bond into an electroless nickel plating solution containing a water-soluble nickel salt, a reducing agent and a complexing agent.

CONSTITUTION: The compound having S-S sulfur bond is added into the electroless nickel plating solution containing the water-soluble nickel salt, the reducing agent and the complexing agent. As the nickel salt, nickel sulfate, nickel chloride or the like is used and the quantity to be used is preferably 0.01-1mol/l. As the reducing agent, hypophosphorous acid is preferably used by 0.01-1mol/l. As the complexing agent, malic acid or the like is preferably used by 0.01-2mol/l. As the compound having S-S sulfur bond, thiosulfat dithionate, polythionate, dithionite is preferable and the quantity to be added is suitably 0.01-100mg/l.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

DID:

JP 08269726 A

L3 ANSWER 1 OF 1 CAPLUS COPYRIGHT 2001 ACS  
 AN 1997:20821 CAPLUS  
 DN 126:63781  
 TI Solution for **electroless** coating of fine nickel patterns  
 IN Uchida, Hiroki; Kiso, Masayuki; Nakamura, Takayuki; Shimizu, Koichiro;  
 Den, Enun  
 PA Uemura Kogyo Kk, Japan  
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 4 pp.  
 CODEN: JKXXAF  
 DT Patent  
 LA Japanese  
 FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 08269726	A2	19961015	JP 1995-97780	19950330

=&gt; d all

L3 ANSWER 1 OF 1 CAPLUS COPYRIGHT 2001 ACS  
 AN 1997:20821 CAPLUS  
 DN 126:63781  
 TI Solution for **electroless** coating of fine nickel patterns  
 IN Uchida, Hiroki; Kiso, Masayuki; Nakamura, Takayuki; Shimizu, Koichiro;  
 Den, Enun  
 PA Uemura Kogyo Kk, Japan  
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 4 pp.  
 CODEN: JKXXAF  
 DT Patent  
 LA Japanese  
 IC ICM C23C018-34  
 ICS C23C018-36  
 ICA H05K003-24  
 CC 56-6 (Nonferrous Metals and Alloys)  
 Section cross-reference(s): 77

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 08269726	A2	19961015	JP 1995-97780	19950330
AB	The title soln. contains a water sol. Ni salt, a reducing agent, a complexing agent and addnl. a compd. having S-S bonds, esp. a thiosulfate, a dithionate, a dithionite, and a polythionate. The patterns are obtained by dipping substrates in the soln. The soln. is suitable for the manuf. of electronic devices.				
ST	sulfur bond additive <b>electroless</b> plating nickel; thiosulfate <b>electroless</b> coating nickel; dithionate <b>electroless</b> coating nickel; dithionite <b>electroless</b> coating nickel; polythionate <b>electroless</b> coating nickel				
IT	Electric apparatus <b>Electroless plating</b> (soln. for <b>electroless</b> coating of fine nickel patterns in manuf. of)				
IT	Sulfur acids RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses) (thionic acids, poly-, salts; in soln. for <b>electroless</b> coating of fine nickel patterns)				
IT	7631-94-9, Sodium dithionate 7772-98-4, Sodium thiosulfate 7775-14-6, Sodium dithionite 13686-28-7D, Thiosulfuric acid, salts 14970-71-9D, Dithionous acid, salts 15939-26-9D, Dithionous acid, salts RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses) (in soln. for <b>electroless</b> coating of fine nickel patterns)				
IT	7440-02-0, Nickel, uses RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses) (soln. for <b>electroless</b> coating of fine nickel patterns)				

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-269726

(43) 公開日 平成8年(1996)10月15日

(51) Int. Cl.	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 2 3 C 18/34			C 2 3 C 18/34	
18/36			18/36	
// H 0 5 K 3/24		7511-4E	H 0 5 K 3/24	A

審査請求 未請求 請求項の数 3 FD (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平7-97780

(22) 出願日 平成7年(1995)3月30日

(71) 出願人 000189327  
上村工業株式会社  
大阪府大阪市中央区道修町3丁目2番6号

(72) 発明者 内田 廣紀  
大阪府枚方市出口1丁目5番1号 上村工業株式会社中央研究所内

(72) 発明者 木曾 雅之  
大阪府枚方市出口1丁目5番1号 上村工業株式会社中央研究所内

(72) 発明者 中村 幸之  
大阪府枚方市出口1丁目5番1号 上村工業株式会社中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 小島 隆司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無電解ニッケルめっき液及びめっき方法

(57) 【要約】

【構成】 水溶性ニッケル塩、還元剤及び錯化剤を含有する無電解ニッケルめっき液に、S-S硫黄結合を有する化合物を添加することを特徴とする無電解ニッケルめっき液。

【効果】 本発明の無電解ニッケルめっきを用いることにより、ファインパターンに対してめっきを施した場合において、パターン線での肩薄が生じ難く、またニッケルのはみ出しによるブリッジでショートする問題が解決されるものである。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水溶性ニッケル塩、還元剤及び錯化剤を含有する無電解ニッケルめっき液に、S-S硫黄結合を有する化合物を添加することを特徴とする無電解ニッケルめっき液。

【請求項2】 S-S硫黄結合を有する化合物が、チオ硫酸塩、二チオン酸塩、ポリチオン酸塩又は亜二チオン酸塩である請求項1記載の無電解ニッケルめっき液。

【請求項3】 請求項1又は2記載のめっき液中に被めっき物を浸漬し、この被めっき物上に無電解ニッケルめっき皮膜を形成することを特徴とする無電解ニッケルめっき方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ファインパターン性に優れた無電解ニッケルめっき液及びめっき方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】無電解ニッケルめっきは、その優れた特性から従来より多方面で使用され、電子機器等へも広く適用されているが、近年の電子機器サイドからの要求には十分応えていない現状にある。

【0003】即ち、電子機器に対する軽量化の要求は、それを構成する回路の高密度化を促進し、回路パターンはよりファイン（ファインパターン）になってきた。このため、従来の無電解めっき液をこのようなファインパターン上へのめっきに適用した場合、パターン幅の縮小はめっき皮膜の層厚の問題を生じさせ、パターン間（ピッチ）の狭小はめっき皮膜のはみ出しによる線間抵抗の減少、ブリッジによるショートの問題を引き起こしている。ここで、層厚とは、回路線の断面から見て肩（ショルダー）のところにめっきが十分つかなくなり、この肩部分のめっき厚が他の箇所のめっき厚よりかなり薄くなる現象をいう。なお、この原因は肩部分に安定剤が過剰に付着してめっき析出を阻害するためと思われる。また、はみ出しは、金属銅（回路線）をはみ出し、そのまわりにもめっき皮膜が析出する現象をいう。これは、回路線のまわりにパラジウム処理（アクチベータ）で付着して残存するパラジウムイオンが無電解ニッケルめっき液中で還元されることで金属パラジウムとなり、これによって触媒性が生じるので、そこにニッケルが析出するために生じると考えられる。

【0004】本発明は上記事情に鑑みなされたもので、パターン線での層厚の問題及びニッケルのはみ出しの問題を解決したファインパターン性に優れた無電解ニッケルめっき液及びめっき方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明者は、上

(2)

特開平8-269726

2

記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、無電解ニッケルめっき液に対し、S-S硫黄結合を有する化合物、特にチオ硫酸塩、二チオン酸塩、ポリチオン酸塩、亜二チオン酸塩を添加することにより、意外にも上述した層厚の問題、ニッケルのはみ出しの問題がなく、ブリッジによるショートの問題がなくなることを見出し、本発明をなすに至ったものである。

【0006】以下、本発明につき更に詳しく説明すると、本発明の無電解ニッケルめっき液は、水溶性ニッケル塩、還元剤、錯化剤を含有するものである。

【0007】ここで、水溶性ニッケル塩としては、硫酸ニッケル、塩化ニッケル等が用いられ、その使用量は0.01~1モル/L、特に0.05~0.2モル/Lとすることが好ましい。

【0008】また、還元剤としては、次亜リン酸、次亜リン酸ナトリウム等の次亜リン酸塩、ジメチルアミンボラン、トリメチルアミンボラン、ヒドラジン等が用いられる。その使用量は0.01~1モル/L、特に0.05~0.5モル/Lであることが好ましい。

【0009】錯化剤としては、りんご酸、こはく酸、乳酸、クエン酸などやそのナトリウム塩などのカルボン酸類、グリシン、アラニン、イミノ酢酸、アルギニン、グルタミン酸等のアミノ酸類が用いられる。その使用量は0.01~2モル/L、特に0.05~1モル/Lであることが好ましい。

【0010】無電解ニッケルめっき液には、更に通常安定剤として水溶性鉛塩の酢酸鉛、硫黄化合物のチオジグリコール酸などを添加することができる。その添加量は0.1~100mg/Lであることが好ましい。

【0011】本発明においては、上記成分に加え、S-S硫黄結合を有する化合物を添加するもので、これによりファインパターンにめっきを施した場合において、層厚の問題、ニッケルのはみ出しの問題が解消された無電解ニッケルめっき皮膜を形成することができる。

【0012】この場合、上記硫黄結合を有する化合物としては、有機硫黄化合物でもよいが、無機硫黄化合物、特にチオ硫酸塩、二チオン酸塩、ポリチオン酸塩（例えば $O_3S-Sn-SO_3$ において $n=1\sim4$ ）、亜二チオン酸塩が好ましい。なお、塩としてはナトリウム塩等の水溶性塩が用いられる。

【0013】上記硫黄結合を有する化合物の添加量は、0.01~100mg/L、特に0.05~50mg/Lであることが好ましい。0.01mg/Lより少ないと上述した本発明の目的が十分達成されず、100mg/Lより多いとめっきが全く付着しない現象が起こる。

【0014】本発明の無電解ニッケルめっき液のpHは4~7、特に4~6であることが好ましい。

【0015】上記無電解ニッケルめっき液を用いてファインパターンなどに対する無電解ニッケルめっきを行う方法は常法に従うことができ、該めっき液に被めっき物

3

(3)

特開平8-269726

4

を浸漬すればよい。被めっき液の材質としては、鉄、コバルト、ニッケル、パラジウムなどやこれらの合金といった無電解パラジウムめっき皮膜の還元析出に触媒性のある金属を挙げることができる。また、触媒性のない金属であれば、いわゆるガルバニックイニシエーションを行う（被めっき物に対し還元析出が生じるまで電気を与える）か、又は上記触媒活性のある金属のめっき皮膜を形成してからめっきを行えばよく、またガラス、セラミックス、プラスチック等、或いは上記触媒活性のない金属などに対しては常法に従ってパラジウム核などの金属触媒核を付着させた後にめっきを行うことができる。この場合、めっき温度は40～95℃、特に60～95℃とすることが好ましく、また必要によりめっきに際して攪拌を行うことができる。

【0016】

【発明の効果】本発明の無電解ニッケルめっきを用いることにより、ファインパターンに対してめっきを施した場合において、パターン線での肩薄が生じ難く、またニッケルのはみ出しによるブリッジでショートする問題が解決されるものである。

【0017】

【実施例】以下、実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0018】〔比較例1〕

硫酸ニッケル	20 g/L
次亜リン酸ナトリウム	20 g/L
りんご酸	10 g/L
こはく酸ナトリウム	20 g/L
鉛イオン	1.0 mg/L
pH	4.6
温度	85℃

【0019】〔比較例2〕

硫酸ニッケル	20 g/L
次亜リン酸ナトリウム	20 g/L
りんご酸	10 g/L
こはく酸ナトリウム	20 g/L
チオジグリコール酸	10 mg/L
pH	4.6

\*温度

85℃

【0020】〔実施例1〕

硫酸ニッケル	20 g/L
次亜リン酸ナトリウム	20 g/L
りんご酸	10 g/L
こはく酸ナトリウム	20 g/L
鉛イオン	1.0 mg/L
チオ硫酸ソーダ	1.0 mg/L
pH	4.6
温度	85℃

【0021】〔実施例2〕

硫酸ニッケル	20 g/L
次亜リン酸ナトリウム	20 g/L
りんご酸	10 g/L
こはく酸ナトリウム	20 g/L
鉛イオン	1.0 mg/L
ニチオン酸ソーダ	5.0 mg/L
pH	4.6
温度	85℃

20 【0022】〔実施例3〕

硫酸ニッケル	20 g/L
次亜リン酸ナトリウム	20 g/L
りんご酸	10 g/L
こはく酸ナトリウム	20 g/L
鉛イオン	1.0 mg/L
亜ニチオン酸ソーダ	9.0 mg/L
pH	4.6
温度	85℃

【0023】次に、上記各めっき液を用い、Cu厚み18μm、線幅50μm、スリット幅50μmのテストパターンに対し上記温度で無電解ニッケルめっきを行い、5.0μmのめっき皮膜を形成した。得られためっき皮膜に対しニッケルの回路線からはみ出し及びブリッジの有無を実体顕微鏡を用いた目視観察で評価すると共に、上記パターンを切断し、その回路線の断面を実体顕微鏡で観察することにより肩薄の有無を評価した。結果を表1に示す。

【0024】

【表1】

	比較例			実施例		
	1	2	3	2	3	
ニッケルのはみ出し	あり	あり	なし	なし	なし	
ブリッジ	あり	あり	なし	なし	なし	
肩薄	あり	あり	なし	なし	なし	

(4)

特開平8-269726

フロントページの続き

(72)発明者 清水 浩一郎

大阪府枚方市出口1丁目5番1号 上村工  
業株式会社中央研究所内

(72)発明者 篠 燕彦

大阪府枚方市出口1丁目5番1号 上村工  
業株式会社中央研究所内